

# Über die Abscheidung von Sulfidfilmen auf Metallen

Von

ERNST BEUTEL und ARTUR KUTZELNIGG

Aus dem Technologischen Institut der Hochschule für Welthandel in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1931)

## I. Disposition.

Vor geraumer Zeit war von dem einen von uns gezeigt worden, daß dünne *Bleisulfidschichten*, die Interferenzfarben geben, aus einer Lösung von komplexem Bleithiosulfat *kathodisch niedergeschlagen* werden können<sup>1</sup>. In einer späteren Arbeit wurde die Abscheidungsweise des Bleisulfides eingehend untersucht, wobei insbesondere das Verhalten von Bleithiosulfatlösungen gegen verschiedene Metalle geprüft und eine optische Kennzeichnung unternommen wurde<sup>2</sup>. Der Nachweis, daß auch *Schwefelkupfer* und *Schwefelsilber* auf verschiedenen Metallen adsorbiert werden können, ermutigte dazu, andere Metallsulfide in den Kreis der Betrachtung aufzunehmen.

Die vorliegende Arbeit bringt die Ergebnisse dieser Untersuchung, die sich auf *sämtliche in Betracht kommende Metalle* erstreckt. Es kann vorweggenommen werden, daß die erwartete Abscheidung in vielen Fällen eintrat.

Obwohl bisher nur *Thiosulfatkomplexe* untersucht wurden, kann man annehmen, daß sich *auch andere Komplexverbindungen*, z. B. die Rhodanide, ähnlich verhalten. (WETSCH hat nachgewiesen<sup>3</sup>, daß die im „Schwarznickelbad“, welches Rhodanammonium als wesentlichen Bestandteil enthält, erzeugten Niederschläge Sulfidschwefel enthalten.)

In der vorangehenden Arbeit wurde die Abscheidung der Filme lediglich durch *Kontaktmetalle* bewirkt; diesmal wurde auch die Niederschlagung durch eine *äußere Stromquelle* untersucht und es wurden bei der Analyse der Filme mikrochemische Methoden angewendet.

<sup>1</sup> ERNST BEUTEL, Z. ang. Chem. 26, 1913, S. 700.

<sup>2</sup> ERNST BEUTEL und ARTUR KUTZELNIGG, Z. Elektrochem. 36, 1930, S. 523.

<sup>3</sup> K. WETSCH, Über galvanostegische Schwarzbadniederschläge, Dissertation, Würzburg 1910.

Die Bedeutung des behandelten Themas betrifft:

1. die Aufklärung verschiedener „Lüstersulfürbungen“<sup>4</sup>;
2. die *Galvanostegie* (Miteingehen von Sulfiden in den kathodischen Metallniederschlag<sup>5</sup>;
3. besteht die Vermutung, daß sich auf dem Gebiete der *Trockengleichrichter* und der *Photozellen*<sup>6</sup> Anwendungen ergeben. Eine Bearbeitung dieses Themas wird einem späteren Zeitpunkt vorbehalten.

## II. Vorgang bei der qualitativen Untersuchung.

Die verwendeten Sulfidnachweise waren folgende:

1. Der Nachweis von *Sulfiden*, die durch Säuren zersetzt werden, ist einfach. Auf die behandelten Metallbleche wird ein kleiner Glasring (Gaskammer)<sup>7</sup> aufgesetzt, der sich mit befeuchtetem Bleipapier bedecken läßt. Mit einer Kapillare wird nun ein Tropfen konzentrierter Salzsäure<sup>8</sup> eingeführt. Entweichender Schwefelwasserstoff färbt das Bleipapier braun.

2. Gibt man ein Körnchen Zink in die Gaskammer, so kann man auch *säureunlösliche Sulfide* nachweisen<sup>9</sup>.

3. *Goldsulfid*, *Platinsulfid*<sup>10</sup> und *Palladiumsulfid* spalten beim Erhitzen Schwefel ab, der durch einen Sublimationsversuch (Glasring, Deckgläschen, Sparflamme) nachzuweisen ist, wobei auch der kennzeichnende Schwefelgeruch auftritt.

4. Von der Anwendung der überaus empfindlichen Sulfidreaktion nach FEIGL (Stickstoffentwicklung aus einer Jod-Azid-Mischung<sup>11</sup> wurde abgesehen, da einzelne der Grundmetalle selbst, z. B. auch Gold und Platin<sup>12</sup>, mit diesem Reagens Gas entwickeln und ferner

<sup>4</sup> Vgl. ERNST BEUTEL, Bewährte Arbeitsweisen der Metallfärbung, Wien, Braumüller, 1924, S. 45.

<sup>5</sup> Vgl. z. B. FRITZ FÖRSTER, Elektrochemie wässriger Lösungen. J. A. Barth, Leipzig 1923, S. 383.

<sup>6</sup> Vgl. WOLFGANG OSTWALD, Kolloidwissenschaft, Elektrotechnik und heterogene Katalyse. Steinkopff, Leipzig 1930.

<sup>7</sup> F. EMICH, Lehrbuch der Mikrochemie, Bergmann, München 1926, S. 41.

<sup>8</sup> Auch Silbersulfid wird von konz. Salzsäure zersetzt, was aus der Literatur nicht hervorgeht.

<sup>9</sup> TREADWELL, Lehrbuch der analytischen Chemie. Wien, Deuticke 1930, Band I, S. 341.

<sup>10</sup> TREADWELL, l. c., S. 343.

<sup>11</sup> F. FEIGL, Z. anal. Chem. 74, 1928, S. 369, 376.

<sup>12</sup> A. KUTZELNIGG, Mikrochemie 9, 1931, S. 365.

die Möglichkeit vorlag, daß geringe, unauswaschbare Thiosulfatmengen die Reaktion auslösen können, wie dies bei einer Molybdänoxidabscheidung aus Thiosulfat enthaltender Lösung beobachtet wurde.

### III. Herstellung der Versuchslösungen.

1. Die *Doppelthiosulfate* der Metalle *Kupfer, Silber, Gold, Blei* und *Quecksilber* sind durch Lösung der zunächst entstehenden Niederschläge in überschüssiger Natriumthiosulfatlösung, d. h. durch einfaches Vermischen der entsprechenden Lösungen zu erhalten.

2. Die *wasserlöslichen Thiosulfate* der Metalle: *Zink, Kadmium, Mangan, Eisen* und *Kobalt* wurden nach VORTMANN und PADBERG<sup>13</sup> durch Umsetzung des Metallsalzes in konzentrierter Lösung mit äquivalenten Mengen gesättigter Thiosulfatlösung oder mit festem Bariumthiosulfat hergestellt. Aus der mit Alkohol-Äther versetzten Lösung scheidet sich das entstandene Metallthiosulfat als ölige Flüssigkeit ab. Diese wurde als solche zu den Versuchen verwendet oder im Vakuum zum Kristallisieren gebracht.

3. Schließlich wurde auch die *Elektrolyse von Thiosulfatlösungen* unter Verwendung einer aus dem betreffenden Metall hergestellten Anode versucht, ein Verfahren, das z. B. zur Erzeugung von Kadmiumgelb vorgeschlagen wurde<sup>14</sup>.

### IV. Versuchsanordnung.

Als *Stromquelle* diente ein zweizelliger Bleisammler. Die *Spannung* wurde durch einen Schiebewiderstand geregelt, *Klemmspannung* und *Stromdichte* wurden in der üblichen Weise gemessen, als *Anoden* dienten meist Platinbleche. In einzelnen Fällen (Pd) wurde die Elektrolyse in einem *Mikrobecher* ausgeführt, wobei ein eingestellter Glasstab einen Kurzschluß der Elektroden verhinderte. — Die Metallbleche wurden in Form runder Prägungen von 4 cm Durchmesser verwendet.

### V. Verhalten von Natriumthiosulfatlösungen bei der Elektrolyse; Verhalten gegen Kupfer.

Da die Versuchslösungen fast immer einen Natriumthiosulfatüberschuß enthielten, war es zunächst notwendig, das *Verhalten reiner Thiosulfatlösungen* unter den Versuchsbedingungen festzustellen:

<sup>13</sup> G. VORTMANN und PADBERG, Ber. D. ch. G. 22, 1889, S. 2637.

<sup>14</sup> RICHARDS, KÖPPER. D. R. P. 100.876, 1898.

1. Eine 10%ige *Natriumthiosulfatlösung*, die zwischen Platin-*elektroden* bei 3 V Klemmenspannung durch 15 Minuten *elektrolysiert* wurde, trübte sich durch Schwefelsoilbildung, während sich die Anode mit lockerem, weißem Schwefel belegte.

2. Ein blankes *Kupferblech*, in 10%iger Thiosulfatlösung gekocht, überzieht sich, wie aus den auftretenden Anlauffarben zu schließen ist, allmählich mit einer Sulfidschichte. Die Einwirkung geht *langsam* vor sich; denn erst nach 5 Minuten ist das Kupfer rot, nach 10 Minuten blau und nach 30 Minuten grauschwarz gefärbt. Messing verhält sich ähnlich.

*Angesäuerte Lösungen* wirken rascher; eine Lösung, die 36 g Natriumthiosulfat und 50 g Weinsäure pro Liter enthielt, färbte Messing schon bei Zimmertemperatur in wenigen Minuten an und erzeugte schließlich einen lockeren schwarzen Überzug.

## VI. Versuchsergebnisse.

1. I. Gruppe des periodischen Systems (Kupfer, Silber, Gold).

a) Kupfer.

Die in unserer vorangehenden Mitteilung offen gelassene Frage, ob der gebildete *Schwefelkupferfilm Sulfid* oder *Sulfür* ist, wurde durch eine *Mikroelektrolyse* gelöst:

Der Film wurde auf der gewogenen Platindrahtnetzkatode der PREGELSCHEN Mikroelektrolysiervorrichtung<sup>15</sup> aus einem durch Vermischen von 1 Teil 10%iger Kupfersulfatlösung mit 3 Teilen 10%iger Natriumthiosulfatlösung zum Sieden erhitzten Elektrolyten durch einen Kupferdraht als Kontakt niedergeschlagen. Nach dem Auftreten der grünen Anlauffarbe wurde die Elektrode aus der Lösung entfernt, in Wasser, Alkohol und Äther gespült und bei mäßiger Wärme getrocknet. Ihre Gewichtszunahme betrug 0.430 mg. In verdünnter Salpetersäure gekocht, verblieb ihr ein gelblicher Hauch, der erst nach anodischer Oxydation (Drahtnetz als Anode geschaltet, 3 V) verschwand. Offenbar handelt es sich hier um den bei der Zersetzung entstehenden Schwefel, der eine gleichmäßige und festhaftende Schichte auf dem Platin bildet (vgl. auch bei Kobaltsulfid). Die Elektrolyse, die in salpetersaurer Lösung — nach BENEDETTI-PICHLER<sup>16</sup> — vorgenommen wurde, ergab 0.341 mg Cu

<sup>15</sup> FR. PREGEL, Die quantitative organische Mikroanalyse. Berlin, J. Springer, 1930, S. 185 f.

<sup>16</sup> BENEDETTI-PICHLER, Z. anal. Chem. 62, 1923, S. 321.

und somit einen Gehalt von  $79\cdot30\%$  *Cu*. (*CuS* enthält  $66\cdot5\%$  *Cu*, *Cu<sub>2</sub>S*  $79\cdot86\%$  *Cu*.) Damit scheint erwiesen, daß der Schwefelkupferfilm aus *Kupfer(1)-Sulfid* besteht.

Unter Zugrundelegung des Wertes  $5\cdot78$  für die Dichte des Kupfer(1)-Sulfides<sup>17</sup> lassen sich die *Schichtdicken* für einige Anlauf-farben errechnen<sup>2</sup>.

Anlauf-farbe	Schicht-dicke
gelb	16·8 Millimikron
rot	29·3     „
blau	53·1     „
grün	109     „
blaugrau	545     „

Versuche, Kupfer(1)-Sulfid aus der Komplexlösung durch eine *äußere Stromquelle* abzuscheiden, hatten keinen Erfolg; an Stelle des erwarteten Sulfürs schied sich, bei einer Klemmenspannung von mindestens  $0\cdot8\text{ V}$  (Elektrodenabstand  $4\text{ cm}$ ), stets metallisches Kupfer ab, und zwar in glänzender Form.

#### b) Silber.

In Ergänzung früherer Versuche<sup>2</sup> wurde getrachtet, die Abscheidung des Silbersulfides auf Gold durch Anwendung eines Kontaktmetalls, wie z. B. Kupfer und Zink, zu beschleunigen, wobei sich aber nicht das Sulfid, sondern metallisches Silber auf dem Goldbleche abschied. Auch durch eine äußere Stromquelle konnte an der Kathode nur ein Silberniederschlag erhalten werden, ohne daß ein Anlaufen eintrat. An der Platinanode bildeten sich bei  $3\text{ V}$  Klemmenspannung ( $3\text{ cm}$ ) weiße Häute von Schwefel. Bei längerer Elektrolysendauer (30 Minuten) war der anodische Belag hellgelbbraun; Silber konnte darin nicht nachgewiesen werden.

#### c) Gold.

Komplexes *Natrium-Gold-Thiosulfat* [ $\text{Na}_3\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2$ ] entsteht beim Vermischen von Goldchlorid mit Natriumthiosulfat<sup>18</sup>.

$1\text{ cm}^3$  10 prozentiger Goldchloridlösung wurde mit Soda neutralisiert, auf  $10\text{ cm}^3$  verdünnt und mit  $20\text{ cm}^3$  10% iger Natriumthiosulfatlösung versetzt ( $L_{\text{Au}}$ ).

<sup>17</sup> DÖLTER-LEITMEIER, Handbuch der Mineralchemie. Leipzig 1926, Bd. IV/1, S. 81.

<sup>18</sup> Vgl. J. K. GJALDBAEK, nach Chem. Centr. 1927 (I) S. 2185.

$L_{Au}$  war zunächst kreßrot, entfärbte sich aber bei Zimmertemperatur nach einiger Zeit, rascher beim Erwärmen. Auf Messing und Kupfer wurde aus  $L_{Au}$ , heiß, Gold abgeschieden (dunkel, rötlichbraun), bei Anwendung eines Kupferkontaktes auch auf Platin (glänzend) und auf Gold selbst. — Auch die Elektrolyse von  $L_{Au}$  lieferte eine glänzende Goldabscheidung.

Bei Verwendung einer *Goldanode* und einer Klemmenspannung von 4 V (2 cm) bildete sich nach kurzer Zeit auf der Anode ein schwarzbrauner, festhaftender Belag, der, wie die Untersuchung zeigte, aus *Goldsulfid* bestand. Ein Belag von Goldsulfid konnte auch auf einer *Platinanode* beobachtet werden. Nach einer Elektrolyse in der Dauer von etwa 10 Min. entstehen braune bis schwarze zusammenhängende Filme, die im angetrockneten Zustande besser haften als im feuchten, eine Erscheinung, die auch bei anderen Metallfärbungen zu beobachten ist. In einigen dieser Filme wurde der *Goldgehalt* bestimmt: Das auf einem Platinbleche von bestimmtem Gewichte niedergeschlagene Sulfid wurde mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und hierauf mit der Mikrowaage gewogen (etwa 0·3 mg) bis zum schwachen Glühen erhitzt, worauf das Gewicht des zurückgebliebenen Goldbelages ermittelt wurde. Drei Bestimmungen, deren Fehlerquellen gering sind, ergaben die Werte: 61·08, 44·14 und 53·19 % Au. AuS enthält 86·01 % Au. Wie oben gezeigt wurde, scheidet sich bei der Elektrolyse von Thiosulfatlösungen anodisch Schwefel ab, so daß die Annahme gerechtfertigt erscheint, daß *Goldsulfidfilme* vorliegen, die wechselnde Mengen von beigemengtem Schwefel enthalten.

## 2. Platin und Palladium.

*Platin* und *Palladium* schließen sich in ihrem Verhalten dem Golde an und werden daher an dieser Stelle besprochen.

### a) Platin.

*Die anodische Abscheidung von Platinsulfid* gelang ganz analog, wie bei Gold beschrieben. *Lösung*  $L_{Pt}$ : 1 Teil neutrale, 1 prozentige Platinchloridlösung, 2 Teile 10 % ige Natriumthiosulfatlösung. Elektrolysendauer: 20 Minuten. Rotbrauner Belag an der Anode, die Kathode bleibt blank.  $L_{Pt}$  färbt sich tief braunschwarz (kolloides  $PtS_2$ ?), scheidet aber keinen Niederschlag ab. Ein in  $L_{Pt}$  (siedend) getauchtes blankes Kupferblech zeigt eine Folge von Anlauffarben und wird zuletzt glänzend grauschwarz gefärbt. Von konzentrierter Salpetersäure und von Kaliumzyanid wird der Überzug nicht an-

gegriffen, er ist also kein Kupfersulfid (V). Schwefel ist durch die Schwefelwasserstoffentwicklung mit Salzsäure nachzuweisen. Auch ein auf Zink erhaltener schwarzer Überzug erwies sich als *Platinsulfid*.

#### b) Palladium.

Eine Lösung von Palladiumchlorid in heißem Wasser ( $0.1\text{ g}$  in  $10\text{ cm}^3$ ) wurde mit Soda neutralisiert und verdünnt ( $30\text{ cm}^3$ ). 1 Teil der braunroten Lösung wurde mit 2 Teilen Thiosulfatlösung (10%) versetzt. Bei einer Klemmenspannung von  $4\text{ V}$  ( $1\text{ cm}$ ) war nach 30 Min. auf der Platinanode eine rotbraune Haut entstanden, die als *Palladiumsulfid* erkannt wurde. An der Kathode hatte sich eine graue Abscheidung gebildet.

### 3. II. Gruppe des periodischen Systems (Zink, Kadmium, Quecksilber).

Da *Sulfide dieser Gruppe nicht abgeschieden* werden konnten, soll auf die angestellten Versuche mit Zink-, Kadmium- und Quecksilberthiosulfaten nicht näher eingegangen werden. Es seien nur die folgenden Erscheinungen erwähnt:

a) Bei der *Elektrolyse von Kadmiumthiosulfat* scheidet sich an der Platinkathode Kadmium ab.

b) Zink fällt aus der kalten Kadmiumthiosulfatlösung *Kadmium* aus.

c) Bei der *Elektrolyse von kochsalzhaltigem Natriumthiosulfat* mit einer Kadmiumanode und einer Platinkathode wird bei  $1.5\text{ V}$  Kadmiumsulfid ausgeflockt. Die Kathode bleibt jedoch blank.

### 4. IV. Gruppe des periodischen Systems (Blei, Zinn).

#### a) Blei.

Nach der vorausgegangenen Mitteilung<sup>2</sup> gelingt die *Adsorbierung von Bleisulfid* an verschiedenen Metallen leicht. Ergänzend sind einige Versuchsergebnisse der elektrolytischen Abscheidung mitzuteilen:

α) Während bei  $80^\circ$  (Kl. Sp.  $0.8\text{ V}$ ) *lebhaft gefärbte Filme* gebildet werden<sup>1</sup>, erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur und bei  $2\text{ V}$  keine Abscheidung.

β) Die *Elektrolyse von Bleithiosulfatlösungen* mit einer Bleianode führt zu einer festhaftenden grauen Abscheidung von *Bleisulfid* auf Platin (10% ige Lösung von Natriumthiosulfat mit Zusatz von 5% igem Natriumnitrat,  $95^\circ$ ,  $0.3\text{ V}$ ,  $4\text{ cm}$ ).

## b) Zinn.

C. PUSCHER, der Erfinder des Bleilüstersudes, beschreibt ein Verfahren, Metalle durch Niederschlagung von *Zinnsulfid* zu färben<sup>19</sup>. Eine hierzu geeignete Lösung soll man erhalten, wenn man Zinnsalz in kochender Weinsteinlösung auflöst und Thiosulfatlösung zufügt. Der Nachweis, daß die Färbungen durch Zinnsulfid entstehen, wurde von PUSCHER nicht erbracht. Eine *Überprüfung* ergab, daß nach dieser Vorschrift wohl Anlauffarben auf Kupfer und Messing entstehen, doch konnten wir *Zinn* in den Schichten *nicht nachweisen*. Diese bestehen lediglich aus Schwefelkupfer, da Kupfer von sauren Thiosulfatlösungen unter Sulfidbildung angegriffen wird (Abschnitt V). *Zinnsulfid* konnten wir auch aus anders zusammengesetzten Lösungen *nicht niederschlagen*, was wohl darin liegen dürfte, daß Thiosulfat aus sauren Zinnlösungen das Sulfid rasch und vollständig ausfällt<sup>20</sup>. Bei Stromanwendung scheidet sich metallisches Zinn an Stelle des Sulfides ab.

## 5. V. Gruppe des periodischen Systems (Wismut, Antimon, Arsen).

## a) Wismut.

1 g *Wismutnitrat* wurde in 100 cm<sup>3</sup> Wasser geschüttelt. Wird ein Teil der filtrierten Wismutlösung mit einem Teil 5%iger *Thiosulfatlösung* versetzt, so entsteht zunächst eine weiße Trübung, die sich im Überschusse auflöst. Die entstandene, gelbgefärbte Flüssigkeit ( $L_{Bi}$ ) reagiert sauer ( $p_h$  etwa 5), opalesziert nach kurzem Stehen, worauf braunes Wismutsulfid ausfällt. Ein in  $L_{Bi}$  eingetauchtes *Stahlblech* bedeckt sich mit einem festhaftenden, braunschwarzen Überzug von *Wismutsulfid*. Auch blankes *Kupferblech* färbt sich an, doch dürfte diese Färbung infolge der sauren Reaktion der Lösung auf der Bildung von Kupfersulfid beruhen. Auch auf *elektrolytischem Wege* gelingt die *Abscheidung von Wismutsulfid* auf einer Platinkathode (Elektrolyt:  $L_{Bi}$ , 5 Minuten, 1.5 V, 3 cm), die sich mit einem braunen Film bedeckt, der Wismutsulfid enthält, ohne daß schon jetzt gesagt werden kann, daß er *nur* aus solchem besteht. Dies gilt in analoger Weise für später zu besprechende Fälle.

## b) Antimon.

Aus Antimonlösungen fällt Natriumthiosulfat das Sulfid aus<sup>20</sup>. Nachdem zunächst angestellte Versuche mit Antimon-(3)-Chlorid wegen

<sup>19</sup> C. PUSCHER, Dingers Polytechn. Journ. 195, 1870, S. 375.

<sup>20</sup> G. VORTMANN, Ber. D. ch. G. 22, 1889, S. 2311.

der raschen Zersetzung der Lösung erfolglos blieben, verwendeten wir *Brechweinstein* als Antimonsalz. Wurde 1 Teil einer Lösung von 1 g Brechweinstein in 150 cm<sup>3</sup> Wasser mit 1 Teil 10 % iger Thiosulfatlösung ( $L_{Sb}$ ) zum Sieden erhitzt, so fiel ein kreß gefärbter Niederschlag aus, der nach einigem Kochen dunkler und schließlich schwarz wurde. *Kupfer* wird durch  $L_{Sb}$  braunrot, blau und schließlich glänzend grau gefärbt. Die Färbung ist sehr gleichmäßig und haftet sehr gut. Ihre helle Grauspießglanzfarbe ist mit der Kupfersulfidfärbung nicht zu verwechseln. Messing und Zink nehmen dieselbe Farbe an. Mit konzentrierter Salzsäure wird Schwefelwasserstoff entwickelt, es dürfte sich also um *Antimonsulfid* handeln. *Gold* läuft in  $L_{Sb}$  mit Zinkkontakt, *Platin* mit Kupferkontakt, *Silber* spontan, aber langsam an, *Eisen und Zinn* werden auch im Kontakt mit Zink *nicht* angefärbt. Während frühere Versuche zeigten<sup>21</sup>, daß die *Spannungsreihe* auch für die Metallthiosulfatlösungen annähernd gilt, ist also hier, bei Gegenwart von Tartrat, eine Ausnahme zu verzeichnen.

Bei der *Elektrolyse* von  $L_{Sb}$ , siedend (Dauer 5 Minuten, 3 cm), sind an der Kathode Anlauffarben zu beobachten. Bei längerer Versuchsdauer entsteht eine graue Abscheidung. Die Mindestklemmspannung beträgt 1.2 V<sup>21</sup>.

c) Arsen.

Versuche mit *Arsenlösungen* blieben bisher erfolglos.

## 6. VI. Gruppe des periodischen Systems. (Molybdän, Uran).

a) Molybdän.

Gemischte *Ammonmolybdat-Thiosulfatlösungen* geben — mit und ohne Anwendung von Strom — auf den verschiedensten Metallen *Niederschläge von überraschender Farbwirkung*. Die Filme sind jedoch *schwefelfrei*, es handelte sich um *Oxydniederschläge*, deren Beschreibung aus dem Rahmen dieser Arbeit fällt und einer späteren Veröffentlichung vorbehalten bleibt.

---

<sup>21</sup> Es kann in diesem Zusammenhange darauf hingewiesen werden, daß bei der *elektroanalytischen Bestimmung des Antimons in sulfalkalischer Lösung* die gefundenen Werte stets etwas zu hoch ausfallen, weshalb ein geringer Schwefelgehalt des Niederschlages diskutiert wird. Vgl. Literatur bei TREADWELL, l. c., Bd. II, S. 187.

## b) Uran.

1%ige *Urannitratlösung*, die mit *Thiosulfatlösung* versetzt wird, läßt beim Erwärmen einen Niederschlag ausfallen, der sich im Überschuß nicht löst. Eine *Adsorbierung* auf Metallen wurde auch auf elektrolytischem Wege *nicht erzielt*.

## 7. VII. Gruppe des periodischen Systems (Mangan).

## Mangan.

*Mangansulfid* läßt sich auf *elektrolytischem Wege* abscheiden. Die Versuchslösungen wurden durch Verdünnen des öligen Manganthiosulfates (vgl. Teil III) im Verhältnis 1 : 4 gewonnen. (Das im Vakuumexsikkator erhaltene feste Produkt löste sich nur schwierig in Wasser.)

Bei der Elektrolyse der siedenden Lösung (4 V, 3 cm) scheidet sich an der *Platinkathode* ein mattschwarzer, festhaftender Überzug ab. (Mitunter sind auch Anlauffarben zu beobachten.) In verdünnten Säuren löst sich der Kathodenfilm unter Schwefelwasserstoffbildung. An der *Platinanode* entstehen gleichzeitig regelmäßige und lebhafte Anlauffarben und es bildet sich schließlich ein brauner Belag von *Mangan-(4)-Oxyd*. (Konzentrierte Salzsäure entwickelt Chlor.)

Gefälltes *Mangansulfid* wird bekanntlich grün oder rot erhalten. Das Mineral *Alabandin* jedoch wird als eisenschwarz beschrieben<sup>22</sup>. Die vorliegende Abscheidungsform dürfte dem Alabandin entsprechen.

Zur *quantitativen Bestimmung* wurde der auf einer Platin-kathode niedergeschlagene Überzug durch Glühen in  $Mn_3O_4$  übergeführt, ein Verfahren, das von J. DONAU seinerzeit zur Mikrobestimmung des Mangans angegeben wurde<sup>23</sup>. Nach kurzem Glühen war Gewichtskonstanz erreicht. Der Überzug war nach dem Glühen rotbraun gefärbt und haftete noch fest.

Drei Bestimmungen hatten folgendes Ergebnis:

Nr.	Einwaage in mg	Auswaage in mg	% Mn
I	4·958	5·933	60·19
II	3·863	4·714	59·02
III	4·197	3·531	60·42

<sup>22</sup> DÖLTER-LEITMEIER, l. c., S. 483.

<sup>23</sup> J. DONAU, Monatsh. Chem. 32, 1911, S. 1115, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 120, 1911, S. 1115.

Mangan-(2)-Sulfid enthält 63·15 % Mn. Wenn auch dieser Wert nicht erreicht wird, so wird doch auf Manganosulfid geschlossen werden können, das Beimengungen irgendwelcher Art enthält.

### 8. VIII. Gruppe des periodischen System (Eisen, Nickel, Kobalt).

(Platin und Palladium wurden bereits im Anschluß an Gold besprochen.)

#### a) Eisen.

Die Versuche wurden mit einer Lösung von 1 g *Ferrothiosulfat* in 100 cm<sup>3</sup> Wasser angestellt.

Eisen wird in der kochenden Lösung blauschwarz gefärbt. Der Überzug wird von verdünnter Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung leicht gelöst.

*Elektrolytisch* wird das *Eisensulfid* bei einer bestimmten Mindestklemmenspannung, die vom Kathodenmetall abhängig ist, leicht abgeschieden. Die Färbung der Schichten ist blauschwarz, braunschwarz oder grünschwarz. Für Platin und Silber beträgt die Mindestspannung bei einem Abstand von 3 cm etwa 2·3 V, für Gold, Kupfer, Eisen 1·9 V.

#### b) Kobalt.

5 cm<sup>3</sup> des öligen *Kobaltthiosulfates* (vgl. III) wurden mit 60 cm<sup>3</sup> Wasser verdünnt. *Eisen* färbt sich in der heißen Lösung blauschwarz. Die *Elektrolyse* ergab bei 1·4—2 V mehr oder weniger gut haftende schwarze Überzüge, die manchmal irisierten. Verdünnte und konzentrierte Salzsäure griffen nicht an, konzentrierte Salpetersäure löste anscheinend vollständig. Nach dem Spülen in Wasser bemerkt man jedoch bei schräger Blickrichtung einen gelben Anlauf, senkrecht von oben betrachtet einen bläulichweißen Schimmer. Es handelt sich um Schwefelanlaufschichten. (Bekanntlich wird CoS durch Salpetersäure unter Schwefelabscheidung zersetzt.)

#### c) Nickel.

Eine *Nickelthiosulfatlösung* wurde dargestellt, indem 1 cm<sup>3</sup> einer gesättigten Nickelsulfatlösung mit 5 cm<sup>3</sup> gesättigter Thiosulfatlösung versetzt und die Mischung auf 50 cm<sup>3</sup> verdünnt wurde. — In der kochenden Lösung wird *Eisen* schwarz gefärbt. Schwefel ist im Überzuge nachzuweisen. *Kupfer, Messing, Zink* werden anschei-

nend vernickelt, doch erhalten die — dunklen — Überzüge auch Schwefel. Beim Kochen der Lösung fällt Nickelsulfid aus. Dieses entsteht unter Umständen auch in Form silberglänzender Häutchen.

*Platin* wird bei 1·2 V (3 cm Abstand) gelb, blau, schließlich schwarz gefärbt (Nickelanode).

*Quantitative Versuche* sollten die Zusammensetzung der Überzüge aufklären. Zu diesem Zwecke wurde *Nickelsulfid* elektrolytisch auf der Platindrahtnetzkatode niedergeschlagen (vgl. bei Kupfer). Die heiße Lösung wurde bei 2 V elektrolysiert (Zusammensetzung: 0·1 g NiSO<sub>4</sub> in 10 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst, mit 20 cm<sup>3</sup> konzentrierter Thiosulfatlösung versetzt). Die Gewichtszunahme betrug 0·321 mg. Der Niederschlag wurde in Salzsäure gelöst, in einen Mikrobecher gespült und das Nickel als *Glyoximverbindung* bestimmt<sup>24</sup>. Die Analyse ergab 72·99% Ni. NiS enthält 64·67% Ni. Es ist daher anzunehmen, daß sich Nickelmetall mit abscheidet.

## VII. Zusammenfassung.

1. Aus *wasserlöslichen oder komplexgelösten Thiosulfaten* können *Sulfide* auf *elektrolytischem Wege auf Metallen* abgeschieden werden.

2. Die Abscheidung erfolgt *in einzelnen Fällen auch ohne Stromanwendung oder mit Hilfe eines Kontaktmetalls*.

3. *Gold-, Platin- und Palladiumsulfid* scheiden sich *anodisch* ab.

4. *Kathodisch* abgeschieden wurden: *Blei-, Antimon-, Wismut-, Mangan-, Eisen-, Nickel- und Kobaltsulfid*.

5. *Schwefelkupfer und Schwefelsilber* konnten *elektrolytisch nicht* abgeschieden werden, wohl aber nach Punkt 2.

6. Die *anodischen Niederschläge* können *freien Schwefel* (AuS), die *kathodischen Überzüge freies Metall* (NiS) enthalten.

7. Die *Schwefelkupferabscheidung* entspricht der Formel Cu<sub>2</sub>S, die Abscheidung von *Schwefelmangan* annähernd der Formel MnS.

8. Aus *Schwefel* bestehende *Anlaufschichten* wurden *durch Zersetzung von niedergeschlagenem CoS oder Cu<sub>2</sub>S* erhalten.

<sup>24</sup> F. EMICH, Mikrochemisches Praktikum. Bergmann, München 1931, S. 129.